

Docket No. 218972US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoichi MORI

GAU:

SERIAL NO: 10/060,224

EXAMINER:

FILED: February 1, 2002

FOR: PROCESS AND APPARATUS FOR TREATING GAS CONTAINING FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS AND CO



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

JAPAN

2001-026750

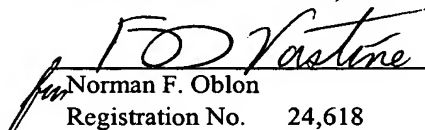
February 2, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-026750

[ST.10/C]:

[JP2001-026750]

出 願 人

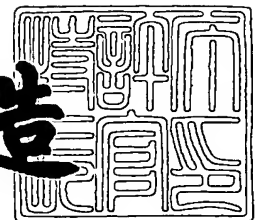
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116629

【書類名】 特許願

【整理番号】 003128

【提出日】 平成13年 2月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
                                内

    【氏名】 森 洋一

【特許出願人】

    【識別番号】 000000239

    【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

    【識別番号】 100089705

    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2  
                                0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 社本 一夫

    【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

    【識別番号】 100075236

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092015

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 桜井 周矩

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092886

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100102727

【弁理士】

【氏名又は名称】 細川 伸哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100114904

【弁理士】

【氏名又は名称】 小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010958

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素含有化合物及びCOを含むガスの処理方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理する方法であって、

上記ガスを、850℃以上の温度で、 $O_2$ 及び $H_2O$ と接触させて、COを $CO_2$ に酸化させ、

次いで、上記ガスを、600～900℃の温度で $\gamma$ -アルミナと接触させてフッ素含有化合物を分解する、

各工程を含むことを特徴とするガス処理方法。

【請求項2】 前記 $\gamma$ -アルミナは、X線回折装置で測定した回折角 $2\theta$ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有することを特徴とする請求項1に記載のガス処理方法。

【請求項3】 フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理する装置であって、

上記ガスを通気可能とする中空内部、上記中空内部のガスの温度を850℃以上に加熱可能な加熱手段、ガス導入口、 $O_2$ 導入口及び $H_2O$ 導入口を備える加熱酸化槽と、

上記加熱酸化槽と流体連通状態に配置されていて、 $\gamma$ -アルミナが充填されている触媒反応槽と、

を備えることを特徴とする処理装置。

【請求項4】 前記触媒反応槽は、さらに、 $\gamma$ -アルミナを600～900℃に加熱可能な加熱手段を備えることを特徴とする請求項3に記載の処理装置。

【請求項5】 前記 $\gamma$ -アルミナは、X線回折装置で測定した回折角 $2\theta$ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有することを特徴とする請求項3に記載の処理装置。

【請求項6】 前記加熱酸化槽は、さらに、ガス中のCOと $O_2$ 及び $H_2O$ と

の接触効率を高めるための接触補助手段を備えることを特徴とする請求項3～5の何れか1項に記載の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素含有化合物及びCOを含むガスの処理方法に関し、特に、半導体工業で、半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や、酸化膜等の各種成膜をエッチングする工程などで排出されるフッ素含有化合物及びCOを含む排ガスを効率よく処理する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体工業においては、半導体製造工程中に多種類の有害ガスが使用されており、環境中への排気による環境汚染が懸念される。特に、半導体工業におけるエッチング工程やCVD工程などにおいては、 $\text{CHF}_3$ などのフッ化炭化水素や、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_5\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ などのパーフルオロ化合物（以下、「PFC」と略す）などのフッ素含有化合物が用いられており、これらのプロセスからの排ガス中に含まれるフッ素含有化合物は、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確立が急務とされている。また、これらのプロセスからの排ガスには、プロセスガスとして使用されるCOが含まれている場合があり、或いは、PFCと $\text{O}_2$ との混合ガスをチャンバー内でプラズマに曝露することによって発生するCOも含まれることが多い。

【0003】

ガス中のPFCの除去方法としては、アルミナに種々の金属を含有させてなるアルミナ系触媒を用いたガス処理方法；金属としてのNa量が0.1重量%以下であるアルミナを用いたガス処理方法；アルミナの存在下で分子状酸素とガスとを接触させるガス処理方法；水蒸気の存在下で200～800℃の温度でアルミニウムを含む触媒を用いたガス処理方法；分子状酸素と水との存在下で各種金属触媒を用いるガス処理方法；などが提案されている。さらに、本発明者らの特願2000-110668号明細書に記載されているように、特定の結晶構造（X線回折装置で測定し

た回折角  $2\theta$  のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$  の 5 つの角度で強度 100 以上の回折線が出現する結晶構造) を有する  $\gamma$ -アルミナを触媒として用いるガス処理方法が提案されている。

#### 【0004】

一方、ガス中の CO の除去方法としては、ホプカライト酸化触媒 (Cu や Mn の複合酸化物、Ni 酸化物など) 及び  $O_2$  により CO を  $CO_2$  に酸化して除去する方法がある。しかし、フッ素含有化合物と CO とを同時に処理する技術は未だ報告されていない。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、従来技術に従えば、ガス中のフッ素含有化合物及び CO の両方を処理するためには、CO 酸化触媒を前段に配置し、 $\gamma$ -アルミナを後段に配置した 2 段階の触媒反応槽を形成し、これにガスを通して、前段で CO を酸化し、後段でフッ素含有化合物を分解するという方法を採用することが必要であるが、この場合、前段の反応槽において、ガスに含まれるフッ素含有化合物中のフッ素が CO 酸化触媒に対する触媒毒となって、CO の酸化力を著しく低下させてしまい、短時間で CO が TLV-TWA 値 (Threshold Limit Value-Time Weighted Average Concentration: 時間荷重平均許容濃度) の 25ppm 以下に処理できなくなる、という問題がある。

#### 【0006】

更に、従来技術に従ってフッ素含有化合物及び CO を含むガスを処理するためには、各々別個の触媒で処理しなければならない、個別の触媒を充填する加熱容器を必要とし、加熱容器ごとに処理温度を制御しなければならない、装置を設置するための広いスペースが必要となり、温度制御が煩雑になる、という問題がある。また、触媒ごとに寿命が異なるため、触媒の交換周期も異なり、触媒管理が煩雑になる、という問題もある。さらに、触媒の定期的な交換に要する費用などのランニングコストが高くなる、という問題もある。

#### 【0007】

そこで、本発明の目的は、上述のような従来技術の問題点を解消し、フッ素含

有化合物及びCOを同時に且つ効率的に処理することができ、ランニングコストが廉価で、簡便な管理が可能なフッ素含有化合物及びCOを含むガスの処理方法及び処理装置を提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

前述の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理する際に、CO処理用の触媒を用いず、ガスをまず、所定温度以上で $O_2$ 及び $H_2O$ と反応させることによってCOを $CO_2$ に酸化し、次いで、 $\gamma$ -アルミナを触媒として接触させてフッ素含有化合物を分解することで、上記目的を達成し得ることを見出した。

## 【0009】

すなわち、本発明によれば、フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理する方法であって、上記ガスを、850℃以上の温度で、 $O_2$ 及び $H_2O$ と接触させて、COを $CO_2$ に酸化させ、次いで、上記ガスを、600～900℃に加熱された $\gamma$ -アルミナと接触させてフッ素含有化合物を分解する、各工程を含むことを特徴とするガス処理方法が提供される。

## 【0010】

本発明により処理することのできるフッ素含有化合物及びCOを含むガスとしては、半導体工業で半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や各種成膜をエッチングする工程で排出される排ガスなどを挙げることができる。また、上記フッ素含有化合物としては、 $CHF_3$ などのフッ化炭化水素や、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_8$ 、 $C_5F_8$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ などのパーフルオロ化合物等を挙げることができる。

## 【0011】

本発明において、上記ガスを $O_2$ 及び $H_2O$ と接触させる際の温度は、850℃以上、好ましくは870℃以上である。この温度が850℃よりも低いと、ガス中のCOが十分に酸化されずに残存するので好ましくない。

## 【0012】

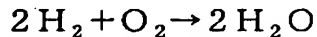
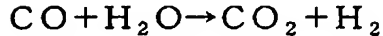
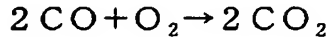
本発明において、フッ素含有化合物及びCOを含むガス（以下、簡便化のため



に「PFC排ガス」という)を、まず上記の温度で $O_2$ 及び $H_2O$ と接触させることにより、気相中で下記式のような反応が起こって、COが $CO_2$ に酸化する。

【0013】

【化1】

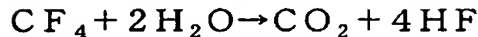


【0014】

次いで、ガスを $\gamma$ -アルミナ触媒と600～900℃の温度で接触させる。これによって、ガス中のフッ素含有化合物が分解される。例えば、PFCとして $CF_4$ を含む場合には、下記式のような反応によって、 $CF_4$ が $CO_2$ とHFとに分解する。

【0015】

【化2】



【0016】

本発明において、PFC排ガスと接触させる $O_2$ 及び $H_2O$ の量は、処理しようとするPFC排ガス中のCO及びフッ素含有化合物をすべて $CO_2$ 及びHFなどに分解することができるのに十分な量であることが望ましい。好ましい実施形態においては、PFC排ガスに加える $O_2$ の量は、PFC排ガスに含まれるフッ素含有化合物中のC原子とCOのC原子が $CO_2$ になるのに必要なモル数（最小モル数）以上とするのが好ましく、より好ましくは最小モル数に1モルを加えたモル数以上の量である。また、PFC排ガスに加える $H_2O$ の量は、フッ素含有化合物中のF原子がHFになるのに必要なモル数（最小モル数）以上とすることが好ましく、より好ましくはフッ素含有化合物1モルに対して6倍～20倍のモル数に相当する量である。このとき、 $H_2O$ は、気体状態で導入することが好ましく、例えば、 $H_2O$ タンクから気化器にポンプで送り、100℃以上に加熱して全量を水蒸気化させて、さらに $N_2$ などの不活性ガスで圧送するなどして導入するこ

とが好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明において、P F C排ガスと接触させる $\gamma$ -アルミナは、フッ素含有化合物を分解するための触媒として作用する。本発明においては、P F C排ガスと $\gamma$ -アルミナとの接触は、600～900℃、好ましくは650～850℃、より好ましくは750℃の温度で行うことが好ましい。P F C排ガスと $\gamma$ -アルミナとの接触温度が600℃未満であると、触媒としての活性が低くなり、P F Cの分解率が低いので好ましくなく、逆に900℃を超えると結晶転移が起ってガラス化してしまうおそれがあるので好ましくない。好適には、 $\gamma$ -アルミナ触媒を加熱手段によって上記の温度に加熱する。

【 0 0 1 8 】

本発明に用いる $\gamma$ -アルミナとしては、特願2000-110668で提案されているようなX線回折装置で測定した回折角 $2\theta$ のうち、 $33^\circ \pm 1^\circ$ 、 $37^\circ \pm 1^\circ$ 、 $40^\circ \pm 1^\circ$ 、 $46^\circ \pm 1^\circ$ 、 $67^\circ \pm 1^\circ$ の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有する $\gamma$ -アルミナを好ましく用いることができ、フッ素含有化合物の分解性能を考慮すると $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が $\gamma$ -アルミナ全体量中0.02wt%以下であることが好ましい。このような結晶構造を有する $\gamma$ -アルミナは、例えば、アルミナゾルを、球状アルミナヒドロゲル $(\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ として焼成することにより得ることができる。本発明で使用される $\gamma$ -アルミナは、上記結晶構造を持つものであればその形状は特に限定されないが、取り扱い上、球状であることが好ましい。また、 $\gamma$ -アルミナの粒度は、処理すべきガスの通気時に、通気抵抗が上昇しない範囲であればよいが、処理すべきガス成分との接触面積を大きくするために細かい方が好ましく、0.8mm～2.6mmの範囲が好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、本発明によれば、フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理するための装置が提供される。かかる装置は、フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理する装置であって、上記ガスを通気可能とする中空内部、上記中空内部のガスの温度を850℃以上に加熱可能な加熱手段、ガス導入口、 $\text{O}_2$ 導入口及び $\text{H}_2\text{O}$ 導入口を備える加熱酸化槽と、上記加熱酸化槽と流体連通状態に配置されていて、

$\gamma$ -アルミナが充填されている触媒反応槽と、を備えることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

本発明の P F C 排ガス処理装置においては、加熱酸化槽と触媒反応槽とは流体連通状態に配置されていればよく、これらは一体に形成されていてもあるいは別体として形成されていてもよい。また、加熱酸化槽及び触媒反応槽の材質は、特に限定されるものではないが、高温雰囲気下で安定で、処理すべきガス成分と不活性で且つ熱伝導性に優れた材料から形成されていることが好ましく、特にステンレススチール製であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の P F C ガス処理装置において、加熱酸化槽の加熱手段としては、加熱酸化槽中空内部に形成される気相部を 850℃ 以上、好ましくは 870℃ 以上に加熱できるものであれば特に限定されるものではないが、例えばセラミック電気管状炉などのセラミックヒーターを加熱酸化槽の外部に配置することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の P F C 排ガス処理装置の加熱酸化槽には、少なくとも P F C 排ガス導入口、 $O_2$ 導入口及び  $H_2O$ 導入口が設けられている。これら導入口は、加熱酸化槽頂部に設けられていることが好ましく、それぞれ、半導体製造装置からの排ガス系等の P F C 排ガス発生源、 $O_2$ 供給源及び  $H_2O$ 供給源に、配管を介して連結されている。 $H_2O$ は気体状態で導入されることが好ましく、このため、好ましい実施形態においては、 $H_2O$ 導入口に接続される  $H_2O$ 供給系は、 $H_2O$ 供給源である  $H_2O$ （液体）タンクと、 $H_2O$ タンクから供給される液体  $H_2O$ を気化させる気化器と、タンク及び気化器を連結する配管及び該配管に設けられた揚水ポンプと、気化された  $H_2O$ を加熱酸化槽の  $H_2O$ 導入口まで圧送する  $N_2$ などの不活性ガス供給源とから構成され、 $H_2O$ 導入口に連結されている配管にはバンドヒーター等の加熱手段が付設されている。

【 0 0 2 3 】

また、加熱酸化槽内部には、ガス中の  $CO$ と  $O_2$ 及び  $H_2O$ との接触効率を高めるための接触補助手段が設けられていることが好ましい。接触補助手段としては、加熱酸化槽中空内部に形成される気相部に乱流を生じさせることができるもの

であれば特に制限されず、例えば複数の板やフィンなどを加熱酸化槽内壁にらせん状又は半径方向に対向するように交互に配置した迂流板、圧損の小さい充填剤、などを好ましく挙げることができる。接触補助手段として迂流板を用いる場合には、ガス中のCOの酸化を促進するために、迂流板の表面をNi等の金属でコーティングしてもよい。

#### 【0024】

本発明のPFC排ガス処理装置の触媒反応槽には、 $\gamma$ -アルミナが充填されている。触媒反応槽の容積は、 $\gamma$ -アルミナを充填できる容積であれば特に制限されない。触媒反応槽に充填される $\gamma$ -アルミナとしては、上述の所定結晶構造を有する $\gamma$ -アルミナを好ましく用いることができる。

#### 【0025】

また好ましい態様においては、触媒反応槽には、 $\gamma$ -アルミナを600～900℃、好ましくは650～850℃、より好ましくは750℃に加熱するための加熱手段が設けられている。この加熱手段としては、特に制限されるものではないが、加熱酸化槽に設けられている加熱手段と同じ加熱手段を用いることができ、加熱酸化槽に関して上述した加熱手段を好ましく挙げることができる。

#### 【0026】

さらに、本発明のPFC排ガス処理装置には、必要に応じて、ガス中に含まれているかもしれない固形物を分離するための水スプレイ塔などの固形物分離装置や、本発明のPFC排ガス処理後に得られるHFなどの酸性ガスを除去するための水スプレイ塔などの酸性ガス除去装置などを組み合わせてもよい。

#### 【0027】

##### 【好ましい実施形態】

以下、添付図面を参照しながら、本発明のPFC排ガス処理装置をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下においては、説明を簡略にするために、フッ素含有化合物を $\text{CF}_4$ などのパーフルオロ化合物と想定して、単に「PFC」と略記して説明する。

#### 【0028】

図1は、本発明のPFC排ガス処理装置の好ましい一実施形態を示す概略図で

ある。本発明の P F C 排ガス処理装置10は、P F C 排ガスを850℃以上の温度で  $O_2$  及び  $H_2O$  と接触させてガス中の C O を酸化処理する加熱酸化槽20と、酸化処理後のガスを600～900℃の温度で  $\gamma$  - アルミナと接触させてガス中の P F C を分解する触媒反応槽30とを備える。加熱酸化槽20及び触媒反応槽30は、加熱酸化槽20から触媒反応槽30に P F C 排ガスが流下する流体連通状態になるように、上段に加熱酸化槽20が配置され、下段に触媒反応槽30が配置されている。本実施形態においては、加熱酸化槽20及び触媒反応槽30として、同一寸法の円筒状ステンレス製ミニカラムを用いている。

## 【 0 0 2 9 】

加熱酸化槽20の頂部20aには、ガス導入口21、 $O_2$  導入口22及び  $H_2O$  導入口23が設けられている。ガス導入口21は、配管を介して半導体製造装置の排ガス系などの P F C 排ガス供給源（図示せず）に連結されている。 $O_2$  導入口22は、配管を介して  $O_2$  供給源（図示せず）に連結されている。 $H_2O$  導入口23は、バンドヒーターが巻回されている配管24を介して気化器25に連結され、気化器25は、揚水ポンプ27が配設されている配管を介して  $H_2O$ （液体）タンク26に連結されている。気化器25は、さらに、配管を介して不活性ガス（ $N_2$ ）供給源に連結されている。

## 【 0 0 3 0 】

加熱酸化槽20は内部が中空とされていて、該中空内部には、P F C 排ガス、 $O_2$  及び  $H_2O$  が導入されて C O の酸化反応が進行する酸化反応領域20bが設けられている。酸化反応領域20bには、P F C 排ガス中の C O と  $O_2$  及び  $H_2O$  との接触効率を高めるための接触補助手段として、複数の迂流板29が設けられている。迂流板29は、加熱酸化槽20の内部半径よりもわずかに長い寸法の板またはフィンであり、加熱酸化槽20内壁にらせん状に配置されているか又は半径方向に対向するように交互に配置されている。加熱酸化槽20の外周には、酸化反応領域20bの温度を850℃以上に加熱可能な加熱手段として、セラミック電気管状炉28が設けられている。なお、酸化反応領域の温度を測定するために、加熱酸化槽中空内部中心部に熱電対（図示せず）が設けられている。

## 【 0 0 3 1 】

加熱酸化槽20の下流側には、触媒反応槽30が、加熱酸化槽20と流体連通状態に設けられている。触媒反応槽30の内部には、 $\gamma$ -アルミナが充填されている。 $\gamma$ -アルミナとしては、上述の特定の結晶構造を有する $\gamma$ -アルミナを好ましく用いることができる。

## 【 0 0 3 2 】

さらに、触媒反応槽30の外周には、 $\gamma$ -アルミナを600～900℃に加熱可能な加熱手段として、セラミック電気管状炉32が設けることが好ましい。このセラミック電気管状炉32は、加熱酸化槽20に設けられているセラミック電気管状炉28と一体であっても別体であってもよい。なお、触媒反応槽30内部の温度を測定するために、触媒反応槽30内部に熱電対（図示せず）が設けられている。

## 【 0 0 3 3 】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

## 実施例 1

無触媒でのガス中のCOの処理特性として、加熱酸化槽の気相部の温度とCO除去率との関係を観察した。

## 【 0 0 3 4 】

加熱酸化槽として、セラミック電気管状炉に装着した内径27mm、高さ500mmのステンレス製ミニカラムを用いた。加熱酸化槽中空内部の気相部の温度を測定するため、加熱酸化槽中空内部のほぼ中心部に設置した熱電対で気相部の温度をモニターしながら500℃～900℃まで段階的に温度を変化させた。

## 【 0 0 3 5 】

疑似排ガスとしてN<sub>2</sub>で希釈したCOを用い、O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oが等モル以上になるようにして、総ガス流量を410sccmとして加熱酸化槽中空内部に導入した。このとき、COの流入濃度を1.22～1.33%、O<sub>2</sub>の流入濃度を3.7～3.9%とし、H<sub>2</sub>Oを0.079mL/minの流速とした。処理時間は、30分間とした。

## 【 0 0 3 6 】

加熱酸化槽での処理性能を観察するため、カラム出口ガス中のCO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を質量検出器付ガスクロマトグラフ装置（アネルバ製AGS-7000U）を

用いて分析した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

表 1

| 処理<br>温度<br>(℃) | 入口ガス      |                       |                              | 出口ガス        |                          |                       |                         | COの<br>除去率<br>(%) |
|-----------------|-----------|-----------------------|------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
|                 | CO<br>(%) | O <sub>2</sub><br>(%) | H <sub>2</sub> O<br>(ml/min) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | O <sub>2</sub><br>(%) | H <sub>2</sub><br>(ppm) |                   |
| 500             | 1.28      | 3.8                   | 0.079                        | 11200       | 470                      | 3.8                   | <2                      | 13                |
| 600             | 1.22      | 3.9                   | 0.079                        | 9960        | 1470                     | 3.8                   | <2                      | 18                |
| 700             | 1.23      | 3.8                   | 0.079                        | 7160        | 3600                     | 3.6                   | <2                      | 42                |
| 750             | 1.27      | 3.8                   | 0.079                        | 3770        | 6310                     | 3.4                   | <2                      | 70                |
| 800             | 1.23      | 3.8                   | 0.079                        | 500         | 10500                    | 3.2                   | <2                      | 96                |
| 850             | 1.29      | 3.8                   | 0.079                        | 12          | 9470                     | 3.2                   | <2                      | 99.9              |
| 870             | 1.28      | 3.7                   | 0.079                        | <2          | 11000                    | 3.2                   | <2                      | 100               |
| 900             | 1.31      | 3.9                   | 0.079                        | <2          | 11300                    | 2.9                   | <2                      | 100               |

【 0 0 3 8 】

表 1 からわかるように、加熱酸化槽の気相部の温度が850℃でCOは許容濃度(25ppm)未満の12ppmまで減少し(除去率99.9%)、870℃では検出限界(2ppm)以下まで減少した。このとき、出口ガス中のCO<sub>2</sub>(11000ppm)は、COの流入濃度とほぼ同じであり、H<sub>2</sub>は不検出であったことから、COはすべてCO<sub>2</sub>に酸化したと判断される。

【 0 0 3 9 】

比較例 1 A

実施例 1 の装置を用いて、総ガス流量410sccm、COの流入濃度を1.33%とし、H<sub>2</sub>Oを0.079mL/minの流速で加熱酸化槽内部に導入し、O<sub>2</sub>を添加せずに、加熱酸化槽気相部の温度を870℃、処理時間30分として、実施例 1 と同様に実験を行った。測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

表 2 からわかるように、気相部の温度が870℃であっても、H<sub>2</sub>Oのみの添加では、COの除去率は38%に過ぎず、COの処理性能は低い。

比較例 1 B

実施例 1 の装置を用いて、総ガス流量410sccm、COの流入濃度を1.24%とし、O<sub>2</sub>の流入濃度を3.8%として、H<sub>2</sub>Oを添加せずに、加熱酸化槽気相部の温度

を870℃、処理時間30分として、実施例1と同様に実験を行った。測定結果を表2に示す。

## 【0041】

表2からわかるように、気相部の温度が870℃であっても、O<sub>2</sub>のみの添加では、COは完全には除去されず、出口ガス中で許容濃度（25ppm）を大きく越える200ppmが検出された。

## 【0042】

【表2】

表 2

|                | 入口ガス      |                       |                              | 出口ガス        |                          |                       |                         | COの<br>除去率<br>(%) |
|----------------|-----------|-----------------------|------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
|                | CO<br>(%) | O <sub>2</sub><br>(%) | H <sub>2</sub> O<br>(ml/min) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | O <sub>2</sub><br>(%) | H <sub>2</sub><br>(ppm) |                   |
| 実施例1<br>(870℃) | 1.28      | 3.7                   | 0.079                        | <2          | 11000                    | 3.2                   | <2                      | 100               |
| 比較例1A          | 1.33      | 0                     | 0.079                        | 8330        | 3220                     | <0.3                  | <2                      | 38                |
| 比較例1B          | 1.24      | 3.8                   | 0                            | 200         | 11600                    | 3.1                   | <2                      | 98                |

## 【0043】

## 実施例2

本発明に係るPFC排ガス処理装置の処理性能を観察した。PFC排ガス処理装置としては、図1に示す構造の装置10を用い、加熱酸化槽20及び触媒反応槽30として、内径27mm、高さ500mmのステンレス製ミニカラムを用いた。触媒反応槽30には、 $\gamma$ -アルミナとして、回折角2 $\theta$ のうち、33° $\pm$ 1°、37° $\pm$ 1°、40° $\pm$ 1°、46° $\pm$ 1°、67° $\pm$ 1°の5つの角度で強度100以上の回折線が出現する結晶構造を有する粒径0.8mmの「ネオビードGB-08」（水澤化学製、Na<sub>2</sub>O含有量0.01wt%以下）を高さ100mm（充填量57mL）となるように充填した。加熱酸化槽20及び触媒反応槽30の加熱手段として、セラミック電気管状炉28、32を用いて、該炉内に加熱酸化槽20及び触媒反応槽30を設置した。加熱酸化槽20の酸化反応領域20b及び触媒反応槽30内部の温度は、中心部に設置した熱電対（図示せず）で測定した。

## 【0044】

加熱酸化槽20の酸化反応領域20bの温度を870℃、触媒反応槽30内の $\gamma$ -アル



ミナの温度を750℃まで加熱し、加熱酸化槽20に、疑似PFC排ガスとしてN<sub>2</sub>で希釈したCO及びCF<sub>4</sub>と、等モル以上のCO<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>を総ガス流量410sccmで導入した。流入濃度は、CO:1.24%、CF<sub>4</sub>:1.61%、O<sub>2</sub>:5.6%とし、H<sub>2</sub>Oの流速は0.079mL/minとした。

## 【0045】

本装置の処理性能を確認するため、加熱酸化槽出口及び触媒反応槽出口でのガス中のCO、CF<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を質量検出器付ガスクロマトグラフ装置（アネルバ製AGS-7000U）で分析した。結果を表3に示す。

## 【0046】

【表3】

表 3

| サンプリング<br>ポイント | 出口ガス     |                       |                     |                    |                      |
|----------------|----------|-----------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
|                | CO (ppm) | CF <sub>4</sub> (ppm) | CO <sub>2</sub> (%) | O <sub>2</sub> (%) | H <sub>2</sub> (ppm) |
| 加熱酸化<br>槽出口    | <1       | 15400                 | 1.19                | 4.5                | <2                   |
| 触媒反応<br>槽出口    | <1       | <1                    | 2.79                | 3.9                | 55                   |

## 【0047】

表3から明らかなように、加熱酸化槽出口において、COは検出限界（2ppm）以下まで処理されたが、CF<sub>4</sub>は除去されなかった。触媒反応槽出口において、CF<sub>4</sub>及びCOはいずれも検出限界（CF<sub>4</sub>は1ppm、COは2ppm）以下まで処理された。したがって、加熱酸化槽と触媒反応槽とを組み合わせた本装置によれば、CO及びCF<sub>4</sub>いずれも良好に処理できることが確認された。

## 【0048】

## 比較例 2

PFC排ガスを加熱酸化槽に通過させなかった場合のCOの処理効果を観察するため、加熱酸化槽を除いて実施例2と同様の条件下で、疑似排ガス並びにO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oを直接触媒反応槽に通過させて、比較実験を行った。結果を表4に示す。

## 【0049】

【表 4】

表 4

|       | 触媒反応槽出口ガス |                       |                     |                    |                      |
|-------|-----------|-----------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
|       | CO (ppm)  | CF <sub>4</sub> (ppm) | CO <sub>2</sub> (%) | O <sub>2</sub> (%) | H <sub>2</sub> (ppm) |
| 実施例 2 | <1        | <1                    | 2.79                | 3.9                | 55                   |
| 比較例 2 | 3700      | <1                    | 2.42                | 4.1                | 39                   |

【0050】

表 4 から明らかなように、触媒反応槽だけでも CF<sub>4</sub> の処理は可能であるが、CO の除去率は 70% と低く、許容濃度以下まで処理することはできなかった。

上述の実施例及び比較例から、加熱酸化槽と γ-アルミナを充填してなる触媒反応槽とを有する本発明に係るガス処理装置を用いて、本発明に係るガス処理方法を実施すれば、CO 及びフッ素含有化合物を含むガスを効率よく処理することができることがわかった。

【0051】

## 【発明の効果】

本発明によれば、フッ素含有化合物及び CO を含むガスを処理して、CO の酸化とフッ素含有化合物の分解とを同時に効率的に行うことができ、ランニングコストが廉価で、有効な処理が可能である。

【0052】

本発明によれば、フッ素含有化合物及び CO を含むガスを処理するに際して、各々別個の触媒での処理、個別の触媒を充填する加熱容器、加熱容器ごとの処理温度の制御、及び装置を設置するための広いスペースの必要がなくなり、温度制御が容易になる。

【0053】

また、寿命が異なる別個の触媒を使用する必要がないため、触媒管理が容易になる。さらに、CO 用の特別の触媒を必要としないので、定期的な交換に要する費用などのランニングコストを抑えることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明のフッ素含有化合物及び CO を含むガスの処理装置の好ましい

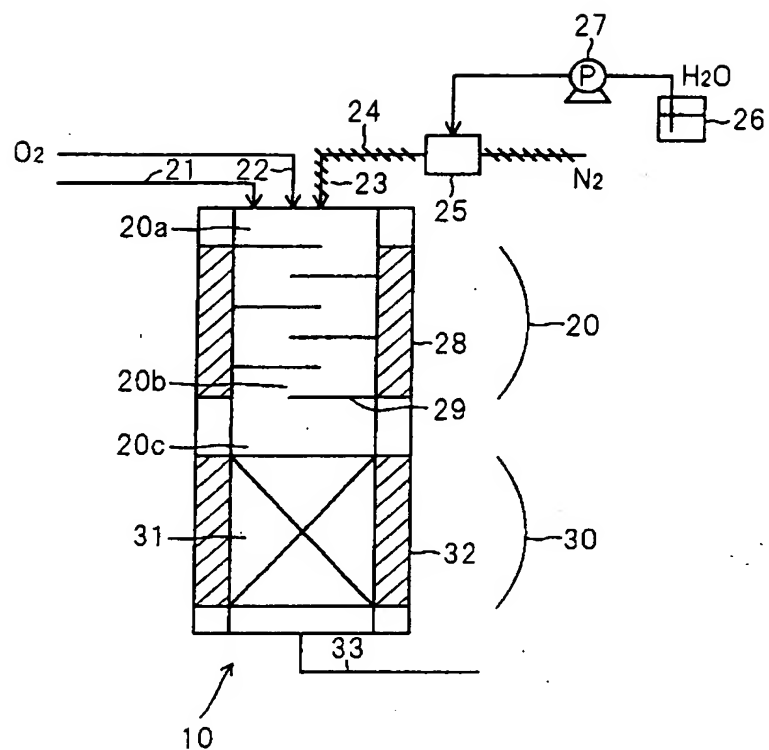
一実施形態を示す概略斜視図である。

【符号の説明】

- 1 : P F C 排ガス処理装置
- 2 0 : 加熱酸化槽
- 2 0 b : 酸化反応領域
- 2 1 : P F C 排ガス導入口
- 2 2 :  $O_2$  導入口
- 2 3 :  $H_2O$  導入口
- 2 8 : セラミックヒーター
- 2 9 : 迂流板
- 3 0 : 触媒反応槽
- 3 1 :  $\gamma$ -アルミナ
- 3 2 : セラミックヒーター

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えば、半導体工業で、半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や、酸化膜等の各種成膜をエッチングする工程などで排出されるフッ素含有化合物及びCOを含むガスを効率よく処理する方法及び装置を提供する。

【解決手段】 本発明に係るガス処理方法は、フッ素含有化合物及びCOを含むガスを処理する方法であって、上記ガスを、850℃以上の温度で、 $O_2$ 及び $H_2O$ と接触させて、COを $CO_2$ に酸化させ、次いで、上記ガスを、600～900℃の温度で $\gamma$ -アルミナと接触させてフッ素含有化合物を分解する、各工程を含むことを特徴とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月31日     |
| [変更理由]   | 新規登録            |
| 住 所      | 東京都大田区羽田旭町11番1号 |
| 氏 名      | 株式会社荏原製作所       |